

R4

(4)

2-X-2 A1

特許登録番号
レイフ 国1971年3月30日 P21655889

(2000円)

特許願(2)
昭和47年12月26日

特許庁長官印

1. 発明の名称 磁性結晶半導体材料

2. 発明者
住所 ドイツ国ミュンヘン90、
グエルフスシュトライセ120
氏名 ヴィルヘルム・ルートシライマー
(ほか1名)

3. 特許出願人
住所 ドイツ国ベルリン及ミュンヘン(尋ねなし)
名称 シーメンス、アクチエンゲゼルシャフト
代表者 アレキサンダー・ザウツテル
同上 ルードルフ・ザイベルト

4. 代理人 T112
住所 東京都文京区大塚4-16-12
氏名 (6118) 富士

明細書

1. 発明の名称 磁性結晶半導体材料

2. 特許請求の範囲

組成が



で表わされ、指数uは0と0.4の間にあり、
wは0と0.1の間にあり、xとzはx+z=1
でzは0以上1以下であり、元素DはEu⁽⁺²⁾、
Sr、Ba、Pb中の少なくとも1つであり、D
はCa、Ag、Au、Li、K、Na、Zn、Oa、
Hg、Sn、Pb中の少なくとも1つ或いはLu
とYとScを含む希土類元素中の少なくとも1
つ或いはV、Mn、Fe、Co、Ni、B、Al、
Oa、In、Tb中の少なくとも1つであり、z
はOa、Br、I中の少なくとも1つ、xはS、
(Se、Te)中の少なくとも1つであることを特
徴とする磁性結晶半導体材料。

3. 発明の詳細な説明

この発明はキュリー温度が少なくとも室温
以上である磁性結晶半導体材料を対象とする。

⑯ 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 48-73798

④公開日 昭48.(1973)10.4

②特願昭 48-4018

②出願日 昭47.(1972)12.26

審査請求 未請求 (全3頁)

府内整理番号

6377 57

⑤日本分類

62 B0

磁性半導体材料は半導体に帶有の電気伝導性の外強磁性体或いはフェリ磁性体の特性を示すものである。この磁気特性の主な特徴はキュリー温度と呼ばれる転移点があることである。強磁性あるいはフェリ磁性体はそのキュリー温度以下の温度では自然的の磁気配列換算すれば集団的のスピニ配列を示す。キュリー温度以上の温度ではこのような磁気特性を示さない。

強磁性あるいはフェリ磁性半導体の詳細はHelv. Phys. Acta. 43巻(1970). 9-16頁、Phys. stat. solidi(a), 5巻(1971), 349-357頁、Zeitschrift f. angew. Phys. 32巻(1971), 80-83頁によつて知ることができる。

キュリー温度が室温より高い強磁性あるいはフェリ磁性金属は多數知られている。又いくつかの磁性半導体も知られているがそれらのキュリー温度は室温以下である。それらの代表的なものはクロム・スルフォ・カルコゲ

ン・スピネル、クロム・セレノ・カルコゲン・スピネルおよびクロム・ハロ・カルコゲン・スピネルである。多大の努力にも拘らず今まで半導体特性を示しキュリー温度が室温以上である強磁性あるいはフェリ磁性材料を見い出すことはできなかつた。

強磁性あるいはフェリ磁性材料を電子部品に使用することには大きな関心が持たれてい るが、キュリー温度が室温以下であればその材料の使用は著しく限制される。この発明の目的はキュリー温度が室温以上特に電子部分の使用温度以上である磁性半導体材料を見い出すことにある。キュリー温度が予定された値をもつ磁性半導体材料は特に興味がある。

この目的はこの発明によれば達成が

$\text{A}_{1-u-w} \text{D}_u \text{Or}_2 \text{X}_x \text{Z}_z$
で表わされる磁性半導体材料によつて達成される。ここで指数 w は0と0.4の間、 u は0と0.1の間(0.01以上であるのが有利)、 x と z は $x+z=4$ で x は0以上1以下であ

り、元素 A は $\text{Ba}^{(4+)}$ 、 Sr 、 Ba 、 Pb の中の少なくとも1つ、 D は Cu 、 Ag 、 Au 、 Li 、 K 、 Na 、 Zn 、 Cd 、 Hg 、 Sn 、 Pb の中の少なくとも1つ或いは La 、 Y および Ba を含む希土類元素の少なくとも1つ或いは T 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 B 、 Al 、 Ga 、 Zn 、 Zr の中の少なくとも1つ、 X は Ge 、 Br 、 I の中の少なくとも1つ、 Z は B 、 Se 、 Te の中の少なくとも1つである。この発明による結晶材料は六方晶系である。この発明の展開においては Zr を Si 、 B を Ge とし指標は $x'+x''+z=4$ であり x' と x'' は0より大きく、 z より小さくする。—

この発明による磁性半導体材料の有利な実例はユーロピウムが二価の形で存在するユーロピウム・セレン化クロムに鋼あるいは銀をドープしたものである。この場合ユーロピウムは化学量論的組成($w=0$)より少なく40%($w=0.4$)までとすることができる。電極で表わして w の値が約0.01から0.1ま

でに対応するドープ量で鋼あるいは銀をドープしたユーロピウム・セレン化クロムのキュリー温度は300°Cと350°Cの間にあることが認められた。この材料は硫化鉄あるいは塩化鉄を鏡の輸送物質としてドーピングを行うことができるほか次の反応式で表わされる反応によつて容易に作ることができるため有利である。

$4\text{EuSe} + 2\text{CrO}_3 + \text{Cu; Ag} \rightarrow \text{EuOr}_2\text{Se}_4$:
 $\text{Eu; Ag} + 3\text{EuOSe}_2$ 無ドープ材料の製作は雑誌 Zeitschrift f. angew. Phys. 32巻、80～83頁特に81頁に詳細に記載されている。ドープ物質は純元素としてセレン化ユーロピウムおよび塩化クロムと共に石英アンフルに入れて封じる。

この発明は次の考察に基づくものである。カドミウム・クロム・スルフォ・カルコゲン・スピネル、カドミウム・クロム・セレノ・カルコゲン・スピネルおよびカドミウム・クロム・ハロ・カルコゲン・スピネルではキュリ

ー温度の値が二価のカドミウムを鏡で置換することにより上昇し180°Cまで上げることができるることは公知である。しかしこのようにドープされた材料は最初のカドミウムを含む材料が半導体であるにも拘らず半導体特性を示さない。このことからキュリー温度を上昇させるドーピングにより上記のようなカルコゲン化物は常にその半導体特性を失うものと推定される。それにも拘らず上記の A を用いて一般式 AO_2 - カルコゲン化物で表わされる材料は六方晶系に結晶し、ドーピングあるいは置換によりその半導体特性を失うことなくキュリー温度を高めることができることが認められた。—

この発明に導いた上記の結果は六方晶系が一種の欠陥構造であつて特定のドープ物質あるいは置換物質を格子欠陥として置めこむことができるにに基づく。キュリー温度の上昇はこの発明に導いた知識によれば種々の効果例えば陽イオン点あるいは陰イオン点に電

電的あるいは磁気的格子欠陥が組み込まれ、間接的の荷電体誘起交換作用が生することによる。この効果は実際上はこの発明により適当な三価の陽イオンあるいは一価の陰イオンをドープしドナーとして作用する電気的の格子欠陥を作ることによつて得られる。陽イオンとしては B , Al , Ga , In , Tb が適し、陰イオンとして Cl , Br , I が適している。同様な結果を得られる別の手段はアクセプタとして作用する電気的格子欠陥を作るため適当な一価の陽イオンをドープすることである。これには Cu , Ag , Au , Zn , K , Rb が適している。³の手段としてイントリウムとスカンジウムを含む希土類元素あるいはその他の遷移元素の三価のイオンをドープし或いはそれで置換しても同じ効果が得られる。これには Ta および W 族の二価の元素が有利である。この第3の手段により基体材料内に電気的あるいは中性の格子欠陥と電気的あるいは中性の酸気的置換体が組み込まれる。遷移元

特開 昭48-73798(3)
素としては V , Mn , Po , Co , Ni , Zr , Cd , Hg , Sn , Pb が有利である。

この発明の展開によればドーピングあるいは置換によつて上昇したキャリヤー濃度をそれより低い値に低下させるとができる。上記のようないドーピングあるいは置換によつてキャリヤー濃度が著しく上昇し、更に過剰なキャリヤー濃度に調節することとは困難である場合には一度高い値に上昇したキャリヤー濃度をより低い値に低下させる方法が望まれる。酸性半導体材料によつて例えば電子部品を作りこの部品の動作中材料のキャリヤー濃度以上の濃度に制御しようとする場合にはキャリヤー濃度が所定の値例えば最高より多少高い値をもつことが必要である。この発明の展開によれば陽イオンあるいは陰イオンの置換により結晶の単位格子容積を変化させそれによつて直接的あるいは間接的の相互作用を変化させることによつてキャリヤー濃度の低下が達成される。技術的実施手段としては二価の元素複合と

セレンかおよびアルルの混合物を使用する。これらはこの発明による材料組成の陽イオンを置換し単位格子容積を変化させる。イオンとセレンの混合物が特に有効である。

'81(8) 代理人 錦織士 富村 勉

5.添付書類の目録

- | | |
|---------------|-----|
| (1) 願書 国本 | 1通 |
| (2) 明細書 | 1通 |
| (3) 委任状及訳文 | 各1通 |
| (4) 優先権証明書及訳文 | 各1通 |

6.前記以外の発明者

住所 ドイツ国シュタルンベルク、
ボッセンホーフエナーシュトゥーゼ 38
氏名 ハンス・ビンタ

PATENT SPECIFICATION

(11) 1388707

- 20
 (21) Application No. 53153/72 (22) Filed 17 Nov. 1972
 (31) Convention Application No. 2165588 (32) Filed 30 Dec. 1971 in
 (33) Germany (DT)
 (44) Complete Specification published 26 March 1975
 (51) INT CL² C01B 19/00
 (52) Index at acceptance

(19)



1388707
 1 C1A D46 DX G10 G12 G12D46 G12DX G42 G46 G51

(54) IMPROVEMENTS IN OR RELATING TO MAGNETIC SEMICONDUCTOR MATERIALS

5 (71) We, SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT, of Berlin and Munich, Germany, a German Company, do hereby declare the invention for which we pray that a patent may be granted to us, and the method by which it is to be performed, to be particularly described in and by the following statement:—

10 The present invention relates to crystalline magnetic semiconductor materials having a Curie temperature at least exceeding normal room temperature.

15 The term "magnetic semiconductor material" designates substances which, in addition to the electrical conductivity typical of a semiconductor, are also endowed with properties inherent in ferro-magnetic or ferri-magnetic materials. An essential feature of these magnetic properties is the existence of 20 a Curie temperature. When the material is at temperatures below this Curie temperature, a ferro-magnetic or ferri-magnetic material will have a spontaneous magnetic orientation or, in other words, a collective spin orientation. At temperatures above the Curie temperature, however, the material ceases to display these magnetic properties which it shows at temperatures below the Curie temperature.

25 Details of ferro-magnetic and ferri-magnetic semiconductors are given in prior publications, notably in Helv. Phys. Acta, Vol. 43 pp. 9—16 (1970); Phys. stat. Solidi (a), Vol. 5, pp. 349—357 (1971); and Zeitschrift f. angew. Phys., Vol. 32, pp. 80—83 (1971).

30 A substantial number of metals are known which have ferro-magnetic or ferri-magnetic properties, with Curie temperatures exceeding normal room temperature. A substantial number of magnetic semiconductor materials 35 are also known. However, the Curie temperatures of the latter are below room temperature. Typical representatives of this group are chromium-sulpho-, chromium-seleno- and chromium-halogeno-chalcogeno magnetic spinels. However, in spite of intensive research 40 no ferro-magnetic or ferri-magnetic materials 45

have hitherto been found having both semiconductor properties and Curie temperatures exceeding normal room temperature.

The use of ferro-magnetic or ferri-magnetic semiconductor materials in electronic components is of great practical interest. However, if the Curie temperature is below room temperature, the applicability of these materials is greatly restricted. It is therefore an object of the present invention to provide a magnetic semiconductor material having a Curie temperature above normal room temperature, and in particular having a Curie temperature exceeding the temperatures normally prevailing in electronic apparatus. Of particular interest, are magnetic semiconductor materials having a predetermined Curie temperature.

According to the invention, there is provided a crystalline magnetic semiconductor material having a composition corresponding to the general formula:



where

- w is in the range of 0 to 0.4;
 u is in the range of 0 to 0.1;
 $x+z=4$;
 z is equal to or greater than 0 and equal to or less than 1;
 $u+z \leq 0$;
- A is at least one of the elements Eu⁽⁺⁺⁾, Sr and Ba;
- D is different from A and is at least one of the elements Cu, Ag, Au, Li, K and Na, or at least one of the elements V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb and rare earth elements (including Lu, Y and Sc), or at least one of the elements B, Al, Ga, In, and Ti;
- Z is at least one of the elements Cl, Br and I;
- and
- X is at least one of the elements S, Se and Te.

50

55

60

65

70

75

80

85

90

[Price 33p]

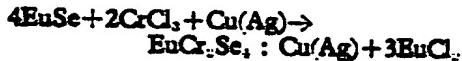
The value of u is preferably in the range 0.01 to 0.1. Alternatively, u may be 0 and W between 0.01 and 0.1.

5 The materials according to the invention have a hexagonal structure.

In particular, according to a further feature of the invention, X may represent $S_{x'}$, $Se_{x''}$, where $x'+x''=4$, and the values of x' and x'' are each greater than 0 and less than 4.

10 Preferred specific magnetic semiconductor materials according to the invention are copper or silver-doped europium-chromium-selenides, in which the europium is in the divalent state. In these, the europium may be present in amounts down to 40% ($w=0.4$) of the stoichiometric quantity ($w=0$).

Curie temperatures in the range of from 300 to 350°K have been observed with copper-doped and silver-doped europium-chromium selenides with a doping amount corresponding by weight to a value in the range of from $u=0.01$ to $u=0.1$. The copper-doped europium-chromium selenide material can be prepared in various ways. In addition to the possibility of effecting the doping by means of implantation using copper sulphide or copper chloride as a Cu-carrier, a particularly advantageous method of preparation of the copper or silver-doped europium-chromium selenide is represented by the following equation:



35 The preparation of the undoped substance is described in detail in Zeitschrift f. angew. Phys., Vol. 32, pp. 80-83, particularly in the left-hand column of page 81. The doping substances are introduced as the pure elements, together with the europium selenide and the chromium chloride, in a subsequently sealed quartz tube.

40 The invention is based on the following considerations.

45 It was previously known that the Curie temperature values of cadmium-chromium-sulpho-, cadmium-chromium-seleno- and cadmium - chromium - halogeno - chalcogeno-spinsels could be increased up to 450°K by substitution of the divalent cadmium by copper. However, materials doped in this manner were devoid of semiconductor properties, although the cadmium-containing starting material was a semiconductor. It would, therefore, have been easy to assume that in chalcogenide of the aforementioned type the doping, which raises the Curie temperature to higher values, would always lead to a loss of the semiconductor properties. However, it has surprisingly been found that, in substances corresponding to the general formula ACr_x -chalcogenide, in which A has the meaning given above, and which have a hexagonal structure, the Curie temperature value can be

increased by doping or substitution, without loss of the semiconductor properties.

65 The reason for this may be attributed to the fact that the hexagonal structure is a defect structure in which the intended doping or substituent substance can be implanted as an impurity spot. It appears from the research leading to the present invention, that the raising of the Curie temperature results from various effects, e.g. due to the implantation of electric or magnetic impurity spots in cation or anion locations, in which process an additional indirect exchange interaction, induced by charge-carriers, is achieved. According to the invention, this can be specifically achieved, for example, by doping with trivalent cations and/or with monovalent anions in order to introduce electrical impurity spots which act as donors. The cations for this purpose are Al, B, Ga, In and Tl, while the anions are Cl, Br and I. Another useful way of proceeding in this respect is doping with monovalent cations to introduce electric impurity spots acting as acceptors, for which the elements are Cu, Ag, Au, Li, K and Na. According to a third procedure, this result can also be achieved by doping or substitution with trivalent ions of the rare earths, including lutecium, yttrium and scandium, or with other transition elements, for example, with divalent elements of the groups IIIb and IVa of the periodic system. This third way of proceeding mode leads to the introduction of electrical or neutral impurity spots and of electrical or neutral magnetic substituents into the basic material. The elements employed for this purpose are V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg, Sn and Pb.

90 According to a further feature of the invention, the Curie temperature of a material according to the invention, which has already been increased by doping or substitution, can also be reduced to a lower value. In particular, since by means of the above-described doping or substitution, a substantial increase of the Curie temperature is produced and since the provision of a specific predetermined value of the Curie temperature can not be achieved directly in all instances, it is desirable to find ways of reducing the Curie temperature from an excessively high value to a relatively lower value. In some applications of magnetic semiconductor materials, e.g. in components in which a controlled overriding of the Curie temperature during operation of the component in question is desirable, it is necessary to give the Curie temperature a predetermined value, e.g. in the range slightly above room temperature. According to this further feature of the invention, a lowering of the Curie temperature can be achieved by varying the volume of the unit cell and the concomitant variation of the direct and indirect (superexchange) inter-

- action, in particular by substitution of cations and/or anions. For this purpose the anion of the material may be substituted by a mixture of two or more of the divalent elements sulphur, selenium and tellurium. This substitution changes the unit cell volume. Substitution by a mixture of sulphur and selenium is particularly suitable.
- WHAT WE CLAIM IS:—
1. A crystalline magnetic semiconductor material having a composition corresponding to the general formula:
- $$A_{1-x-y}D_xCr_yX_zZ_w$$
- where
- 15 w is in the range of 0 to 0.4;
 u is in the range of 0 to 0.1;
 $x+y=4$;
 z is equal to or greater than 0 and equal to or less than 1;
 $u+z \leq 0$;
- 20 A is at least one of the elements Eu⁺⁺⁺, Sr and Ba;
 D is different from A and is at least one of the elements Cu, Ag, Au, Li, K and Na, or at least one of the elements V, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb and rare earth elements (including Lu, Y and Sc), or at least one of the elements B, Al, Ga, In, and Tl;
- 25 Z is at least one of the elements Cl, Br and I;
 and

X is at least one of the elements S, Se and Te.

2. A material as claimed in Claim 1 wherein 35
 u is in the range of 0.01 to 0.1.
 3. A material as claimed in Claim 1 wherein
 u is 0 and W is between 0.01 and 0.1.
 4. A material as claimed in any one of 40
 Claims 1 to 3 wherein z is 0.
 5. A material as claimed in Claim 4 wherein
 X is $S_{x'}Se_{z''}$, where $x'+x''=4$ and each of
 x' and x'' is greater than 0 and less than 4.
 6. A material as claimed in any one of 45
 Claims 1 to 4, wherein X is selenium.
 7. A material as claim in any one of the
 preceding claims wherein A is divalent euro-
 prium.
 8. A material as claimed in any one of the 50
 preceding claims wherein D is copper.
 9. A material as claimed in any one of
 Claims 1 to 7 wherein D is silver.
 10. A crystalline magnetic semiconductor
 material as claimed in Claim 1 substantially
 as hereinbefore described. 55

For the Applicants,
 G. F. REDFERN & CO.,
 St Martin's House,
 177 Preston Road,
 Brighton BN1 6RR,
 Sussex,
 and
 Southampton House,
 317 High Holborn,
 London WC1V 7NG.

Printed for Her Majesty's Stationery Office, by the Courier Press, Leamington Spa, 1975.
 Published by The Patent Office, 25 Southampton Buildings, London, WC2A 1AY, from
 which copies may be obtained.